

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

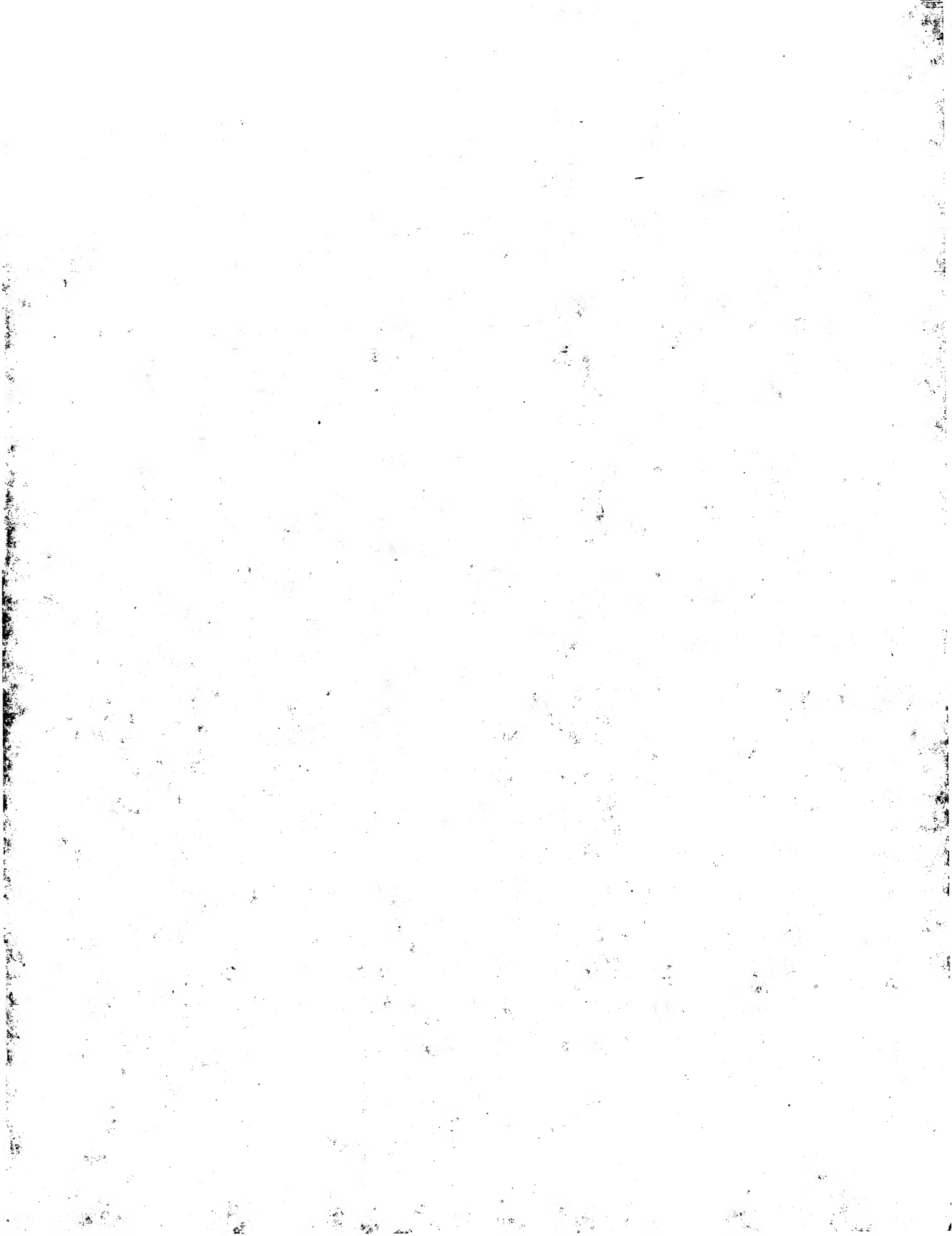
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075471

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-252660

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.2000

(72)Inventor : NAKAMURA YOSHISADA

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOCELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric conversion element with a photoelectric conversion efficiency heightened by preventing an inverse current not related to light irradiation, especially, a photoelectric conversion element with flexible substrate, and to provide a photocell using above photoelectric conversion element.

SOLUTION: A photocell, using the photoelectric conversion element comprising a conductive layer, a sensitized layer including semiconductor intensified by pigment, an electric charge transfer layer, an opposite pole, and a layer interposed between the sensitized layer and the conductive layer composed of a semiconductor of which, the electric potential of the lower end of conduction band is lower than that of the semiconductor constituting the sensitized layer, and the photoelectric element with a polymer film substrate; is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出國公開番号

特開2002-75471

(P2002-75471A)

(43)公團日 平成14年3月15日(2002.3.15)

試料記号	PI	7-12-1 (参考)
HO1M 14/00	HO1M 14/00	P 5F051
HO1L 31/04	HO1L 31/04	Z 5H032

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2000-252680(P2000-252680)	(71) 出願人	00005201	富士写真フイルム株式会社	富士写真
(22) 出願日	平成12年8月23日(2000.8.23)	(72) 発明者	中村 尊貞	神奈川県南足柄市中郡210番地	富士写真
		(74) 代理人	100105647	伊藤士 小園 昌平 (外4名)	
			Fターム(参考)	5F051 A114	
				S1032 A109 A516 C114 C117 E001	
				E002 E004 E007 E016 E018	
				H003	

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電池

57)【要約】

【課題】 光の照射とは関係ない逆電流を防止することにより、光電変換効率を高めた光電変換素子、特にフレキシブルな基板を用いた光電変換素子、およびこのような光電変換素子を用いた光電池を提供すること。

【解決手段】導電層、色素により増感した半導体を含む光電層と、該光電層を構成する半導体より、その伝導帯下増電位がより卑なる半導体からなる層を有する光電層とを備え、前記光電層の間に、該光電層と前記増感素子とを電気的に接続する導電性層を設け、前記増感素子の電極に、前記導電性層と電気的に接続する導電性層を設ける。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電層、色素により増感した半導体を含む感光層、電荷輸送層、および対極を有する光電変換素子において、

導電層と導電層との間に、該感光層を構成する半導体より、その伝導帯下端電位がより卑なる半導体からなる層を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 感光剤を構成する半導体が酸化チタンであり、かつ伝導帯下端電位がより単なる半導体が酸化ジッコンニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブまたは

は酸化亜鉛であることを特徴とする請求項 1 に記載の光変換素子。

【請求項3】 感光層を構成する半導体が、酸化亜鉛、酸化タンゲステンから選択される少なくとも一種であり、かつ伝導帯下階電位により卑なる半導体より、酸化ジルコニウム、タンゲストロンチウム、酸化オゾボ、酸化亜鉛または酸化チタンであることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項4】 電荷輸送層が溶融塩電解質またはホール輸送材料を含有することを特徴とする請求項1〜3のいゝ一れかに記載の光電変換素子。

【請求項5】導電層または基板を有し、該基板に高分子フィルム、金属箔、表面に金属層を設けた高分子フィルム、または表面に金属層を設けたガラス板であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載された光変換素子を用いることを特徴とする光電池。

【発明の詳細な説明】

[000]

【発明の属する技術分野】本発明は色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子およびこれを用いた光電池に関する。

[0002]

【従来の技術】太陽発電は、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化ドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽光電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっている。しかし、普及させる上で製造コスト、原料調確保、エネルギーバッキングタイムが長い等の問題点がある。

指し克服する必要がある。一方、大面積化や低価化を指し示した有機材料を用いた太陽電池もこれまでも多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。こうした状況の中で、Nature（第353

も、第373~740頁、1991年）および米国特許4927721号に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光変換素子および太陽電池、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された電池

多、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタニウム多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。こ

の方法の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化触媒を高純度で得難くすることなく用いることができる点である。安価な光安定化剤を添加できる点である。第二の利点は、用いる色素の吸収がブロードであることである。紫外線はほぼ全波長範囲の光を電圧に変換できることである。しかし、取り出し電圧が十分に得られないという問題とっては関係ない。これは、電圧から電荷輸送材料へ、光の逆変換を十分に防止する手間はなかつた。

{0003}

【發明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光の照射の有無に関わらず流れる逆電流を防止することによ

り、光電変換効率を高めた光電変換素子を提供することにある。本発明の他の目的は、このような光電変換素子を用いて提供することにある。本発明のさらなる目的は、光電変換効率が高められたフレキシブルな光電池を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成の光電変換素子および光電池が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

1. 導電層、色素により増強した半導体を含む感光層、電荷輸送層、および対極を有する光電変換素子において、感光層と導電層との間に、該感光層を構成する半導体より、その伝導帯下極電位がより卑なる半導体からなる層を有することを特徴とする光電変換素子。

2. 感光型を構成する半導体が酸化チタンであり、かつ電導帯下増電位がより卑なる半導体が酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブまたは酸化亜鉛であること特徴とする上記1に記載の光変換要素。

3. 感光層を構成する半導体が、酸化亜鉛、酸化銅および酸化タンゲステンから選択される少なくとも1種であり、かつ伝導帯下側電位がより単なる半導体が、酸化シリコン、酸化亜鉛または酸化チタンであることを特徴とする上記1に記載の光電変換素子。

4. 電荷輸送層が溶融塩電解質またはホール輸送材料を含有することを特徴とする上記1~3のいずれかに記載の光電変換素子。

5. 導電層または対極が基板を有し、該基板が高分子フィルム、金属箔、金属板、表面に金属層を設けた高分子フィルム、または表面に金属層を設けたガラス板であることを特徴とする上記1~4のいずれかに記載の光電変換素子。

6. 上記1～

用いることを特徴とする光電池。

【0005】

【発明の実施の形態】 (1) 光電変換素子

本発明の光電変換素子は、好ましくは図１に示される概

(3)

断断面図のように、導電層10、下置り層60、感光層20、電荷輸送層30、対極導電層40の順に積層し、感光層20を色系22によって均整させた半導体微粒子21と当該半導体微粒子21の空間に透過した電荷輸送材料23とから構成される（すなわち、色系による均整させた半導体微粒子21の空間に電荷輸送材料を浸透させて構成する）成分。電荷輸送材料23は、電荷輸送層30に用いる材料と同じ組成からなる。また光電変換素子に強度を付与するため、導電層10および/または対極導電層40の地下として、基板導電層50および/または対極導電層40の地下として、基板導電層50を設けてもよい。以下本発明では、導電層10および/または対極導電層40からなる層を「導電性支持層」、「対極導電層50」と呼ぶ。なお、図1中の導電層10、対極導電層40、基板50は、それぞれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明基板50aであってもよい。この光電変換素子を外部負荷に接続して電気的工作をさせる目的（発電）として作られたものは太陽電池であり、光学的情報のセンシングを目的に作られたものが光センサである。光電池のうち、電荷輸送材料23が主としてイオン輸送材料からなる場合を特に電気化学ナトリウム電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合は太陽電池と呼ぶ。

【0006】図1に示す本発明の光電変換素子においては、半導体電荷粒子がn型である場合、色素22により増感された半導体電荷粒子21を含む感光層20に入射した光は色素22等での吸収を助長し、励起されて色素22等中の高エネルギーの電子が半導体電荷粒子21の伝導帯に遷移し、さらに拡散のごとく導電層10に到達する。このとき色素22等の分子は感光層20の電荷伝導性物質となってしまう。光電池においては、感光層10中の電荷が電荷受取り部20を経て仕事をするが対極導電層22および電荷輸送層20を経て電荷輸送層20の酸化体に戻り、色素22が対極導電層22は負極（光アノード）として働き、対極導電層40は正極として働く。それぞれの層の境界（例えば導電層10と感光層20との境界、感光層20と電荷輸送層20との境界、電荷輸送層20と対極導電層40との境界等）で、各層の構成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下、図1について詳細に説明する。

【0007】(A)半導層
本発明は、下導層に、すなわち、感光層(半導体微粒子層)と電極(導電層)との間に位置する層に、(B系電極層)と電極層の伝導層下端部より異なる伝導層下端部位置とを有する半導体を用いることにより、電極から電極間材料への電子移動がより電位を掛けないと起こらなくなるため、光照射時の逆電流が少なく、負の側の周方向の電子移動が多くなり、高い光電変換効率を得られるようにし得るものである。本発明に言う半導体の伝導層下端部とは、実際に光電変換素子に用いる半導体微粒子における結合がある。感光層に用いる大きな結晶における重要な結合がある。感光層に用いる半導体微粒子と下導層に結合がある半導体とは、同じ組成であっても原子が、一

一般的には下壁層の半導体の方が、感光層の半導体粒粒により伝導帯下階電位が低い傾向にある。特に、下壁層をスプレーバイロリシス法や、焼結により形成し、結晶性をスプレーバイロリシス法や、焼結により形成し、結晶性を上げる、その傾向が顕著である。スプレーバイロリシス法は例えば、(株)メルク製のSPD薄膜形成装置を用いる装置で作製することができ、色増感半導体粒子層を構成する半導体が酸化チタンの場合、下壁層粒子層に使用する半導体としては、好ましくは、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブもしくは酸化亜鉛であり、より好ましくは、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブである。色増感半導体粒粒粒子層を構成する半導体が酸化亜鉛、酸化銅および/または酸化チタンである半導体は、好ましくは、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化亜鉛もしくは酸化チタンであり、より好ましくは、チタン酸ストロンチウム、酸化ニオブ、酸化亜鉛である。

[0008] 下壁層は、例えばElectrochim. Acta 40, 642-653(1995)に記載されているスプレーバイロリシス法その他、スパッタ法等により焼結することができ、下壁層の好ましい膜厚は35〜1000nm以下であり、10〜500nmの範囲に好ましい。

【0009】この下遊層の半導体の効果は、電荷輸送材料の種類によってその効果の大きさが異なる。すなわち、電荷輸送材料が従来の有機電解質（いわゆる電解液）の場合に比べ、溶液型電解質の方が効果が大きく、さらにホール輸送材料、特に1面の解を含むP型半導体の場合その効果が顕著である。これは、前述した電荷から電荷輸送材料への逆電子移動が多いほど効果が大いといえる。また、この効果は、支持体がフッ素ペンシリンダーを持つものである場合、効果が顕著であり、例えば、導電膜および/または対極に使用する支持体が、200 μm 以下の厚みの導電性高分子フィルム、60 μm 以下の厚みの金属の場合、効果が顕著である。これは、支持体の変形に基き、感光半導体微粒子層でマイクロな微体が起こった場合、そのことにより電極と電荷輸送材料が密着する機会が増えることに対応しているものと思われる。さらに、本発明の下遊層の効果は、電極の導電性物質が、酸化物半導体（ドーパしたものを含む）より、金属である場合の方が効果が顕著であった。

【0010】(B) 導電性支持体
導電性支持体は、(1)導電性の単層、または(2)導電性層および基板の2層からなる。(1)の場合は、導電膜として強度や密封性が十分に保たれるような材料が使用される。例えば、金属材料(白金、金、銀、銅、亜鉛、チタン、アルミニウム等またはこれらを含む合金)を用い、(2)の場合、感光膜中に導電性を含む白金、金、銀、亜鉛、銅、銅化合物、銅化合物と銅化合物を含む合金、銅化合物を含む導電性樹脂と銅化合物を含む導電性樹脂とを含有することができ、好ま

鉛、チタン、アルミニウム、インジウム等またはこれらを含む合金)、炭素、または導電性金属化合物（インジウム、スズ、炭化スズ）にフッ素またはアンチモンをドーピングしたもの等）が挙げられる。導電層の厚さは、0.02〜10μm程度が好ましい。

【001.1】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましくは表面抵抗の範囲は500/□以下であり、さらに好ましくは200/□以下である。

【001.2】導電性支持体側から光を照射する場合に、導電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。実質的に透明であるとは、可視～近赤外領域(400~1200nm)の光の一部または全域において透過率が10%以上であることが意味し、50%以上であるのが好ましく、80%以上であるのが好ましい。特に、感光層が電導を有する波長域の透過率が高いことが好ましい。

【0013】透明導電性支持体としては、ガラスまたはプラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物や透明導電性を有する透明導電膜を塗布または蒸着等により形成したものや好ましい。透明導電膜としては好ましくは、フッ素系またはアンチモンをドーピングした二酸化スズである。透明基板はいはインジウムスズ酸化物 (ITO) である。透明基板に透過性の影響のない無アルカリガラスなどのガラス基板に施す場合は、透明ポリマーフィルムを用いることが好ましい。透明ポリマーフィルムは、透明ポリマーフィルムとして、トリアセセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ジソクタクチックポリプロピレン (PP)、ポリフェニレンスルホン (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアラート (PA)、ポリスルフォン (PSF)、ポリエチレンスルホン (PEH)、ポリイミド (PI)、ポリエーテルイミド (PEI)、環状ポリオレフィン、プロムフェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、導電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチックの支持体 1^μm² 当たり 9000〜10000g とするのが好ましい。

[illegible]

【0015】(C) 感光層

子がキャリアとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。

【0016】(1)半導体

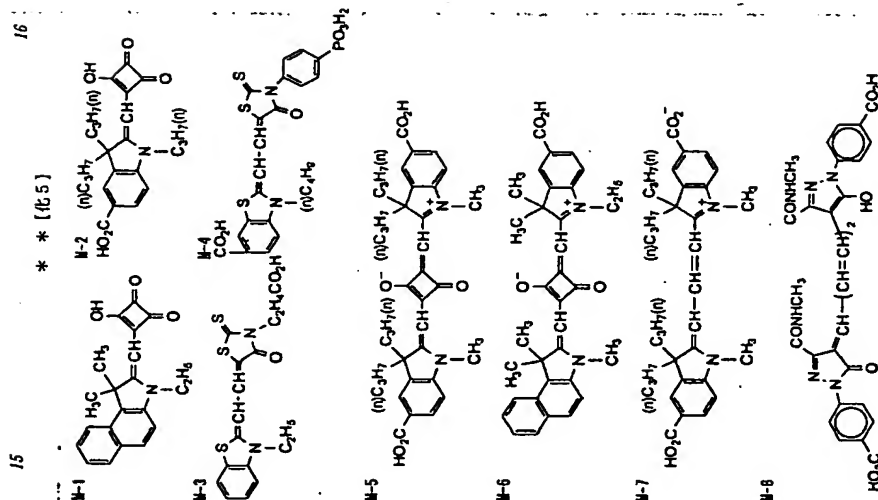
半導体としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、III-V系化合物半導体、金属のカルコゲナイド(例えば硫化物、碲化物、セレニ化合物、またはそれらの複合物等)またはメロブスカイト構造を有する化合物(例えばチタン、チタンクロム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン、チタン酸バリウム、ニオブ酸カルシウム等)等を使用することができる。

【0017】好ましく金属のカルコゲナイドとして、チタン、バナジウム、ニオブ、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、亜鉛、鉄、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛の硫化物、カドミウムのテルル化合物等が挙げられる。他の化合物、導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化合物、ガリウムヒ素または鉛-インジウムのセレン化合物、銅-インジウムの硫化物等が挙げられる。さらに、 MxOySz または $\text{M}_2\text{N}_2\text{O}_2$ （M、Nは金属元素、Oは酸素、X、Y、Zは酸が中性になる組み合わせの数の様な複合物）が好ましく用いられることができる。

【0018】感光剤に用いる半導体の好ましい具体例は、Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂Se₃、CdSe、CuTe、SrTiO₃、GaP、InP、GaAs、CuInS₂、CuInSe₂等であり、より好ましくはTiO₂、ZnO、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、CdS、PbS、CdSe、SrTiO₃、InP、GaAs、CuInS₂またはCuInSe₂であり、特に好ましくはTiO₂またはNb₂O₅であり、最も好ましくはTiO₂である。TiO₂はアナターゼ型結晶を70%以上含むTiO₂が好ましい。特に好ましくは100%アナターゼ型結晶のTiO₂である。また、これらの半導体中の電子電導性を上げる目的で金属をドーピングすることも有効である。ドーピングは2種、3種の金属が好ましい。半導体から有機電解質へ逆電流が流れるのを防止する目的で、半導体上面の金属をドーピングすることも有効である。

【0019】感光層に用いる半導体は、製造コスト、原料材料確保、エネルギーバリエーション等の観点からは結晶が好ましく、半導体微粒子からなる多孔質膜が特に好ましい。また、一部アモルファス部分を含んでいてよい。

000201 半導体微粒子の粒径は一般に $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ のオーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径が求めた一次粒子の平均粒径は $5 \sim 200\text{nm}$ であるのが好ましく、 $8 \sim 100\text{nm}$ がより好ましい。また分散液中の半導体微粒子（二次粒子）の平均粒径は $0.01 \sim 30\mu\text{m}$ が好ましく、粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合し、この場合小さい粒子の平均サイズは 25nm 以下よりも、この場合大きい粒子の平均サイズは 25nm 以上



【0045】(4) 半導体微粒子への色素の吸着
半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に、半導体微粒子を分散させ、色素の溶液を半導体微粒子に吸着させる方法を用いることができる。前者の場合、浸漬法、デポジション法、エアーナイフ法等が使用可能である。浸漬法の場合、色素の吸着は室温で行ってもよい、特開平7-249790号に記載されているように加熱浸漬も行ってもよい。また後者の吸着方法としては、ワイヤーバー法、スライダカバー法、エクストラージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等がある。色素を溶解する溶媒として好ましいのは、例えば、アルコール類（メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジアルコール等）、エタノール類（アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メチルブチオキシプロピオニトリル等）、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素（ジクロロメタン、ジクロロエ

タン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類
(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチ
ルスルホキシド、アミド類 (N,N-ジメチルホルムアミ
ド、N,N-ジメチルイミダゾリジン)、N-メチルピロリ
ドン、1,3-ジメチルアルミタナゾリジン、3-メチルオキサ
ゾリジン)、エステル類 (酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸
エステル類 (炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸
ブチレン等)、ケトン類 (アセトン、2-ブタノン、シク
ロピレン等)、アルコール類 (エタノール、イソブタノ
ール、ペンゼン、トルエン等) やこれらの混合溶媒が挙げ
られる。

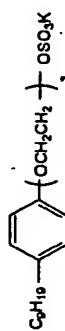
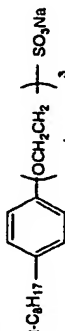
【0046】色素の全吸着量は、多孔質半導体電極基板の単位表面積（1 m²）当たり0.01~100 nmolが好ましい。また色素の半導体微粒子に対する吸着量は、半導体微粒子1 g当たり0.01~1 nmolの範囲であるのが好ましい。このような色素の吸着量とすることにより半導体に

(10)

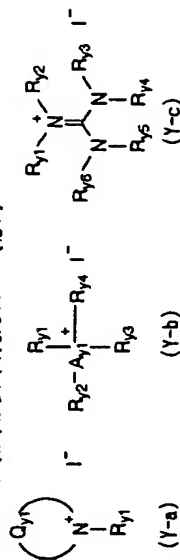
17

18

また、色染む増感効果が十分に得られる。これに対し、色染む効果が多すぎると増感効果が不十分となり、また色染む増感効果が多すぎると半導体に付着している色染むが浮遊し、増感効果を増減させる原因となる。色染むの吸着量を增大させ、増感効果を増減させるためには、吸着前に加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体微粒子表面に水が吸着するのを選別した。また、室温に下ろすと、半導体微粒子の温度が60〜150℃の間に、色染むの吸着操作を行うのが好ましい。また、色染むの吸着量などの相互作用を減らす目的で、無色の化合物を色染むに添加し、半導体微粒子に共吸着させるとよい。この目的で有効な化合物は界面活性性性質、熱安定性を有するスルホライド化合物であり、例えば、カルボキシル基を有するスルホライド化合物（例えばケノデオキソコロール（4））や下記の例のようなスルホン酸塩が挙げられる。



【0048】未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄液により除去するのが好ましい。湿式洗浄槽を使い、アセトニトリル等の極性溶剤、アルコール系溶剤のような有機溶剤で洗浄を行うのが好ましい。色素を吸着した後にアミン類や4級塩を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-トリブチルピリジン、ポリビニルピリジン等が挙げられ、好ましい*



【0063】一般式 (Y-a)、 Qy は窒素原子と共に
5又は6個の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。 Qy は、炭素質原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び
硫黄原子からなる群から選ばれる1種以上の原子により
構成されることが好ましい。 Qy により形成される5
員環は、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール
環、ピラゾール環、インオキサゾール環、チアジアゾー
ル環、オキシアジアゾール環、トリアゾール環、インド
ラゾール環またはピロール環であるのが好ましく、オキサソー
ル環、チアゾール環又はイミダゾール環であるのがより
好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるの
が特に好ましい。 Qy により形成される6員環は、ピロ

ジン環、ビリミジン環、ビリダジン環、ヒラジン環又はトリアジン環であるのが好ましく、ビリジン環であるのがより好ましい。

[0054] 一般式 (V-b) 中、 X^1 は置換原子又は置換原子を導す。

【0055】一般式 (V-a)、(V-b) 及び (V-c) 中の R₁ キル基は、それぞれ独立に、置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素数 1~24 であり、直鎖状、分岐状又は環状である）の置換体であってもよく、例えはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、7-オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、2-ヘキシル

4級塩としてはテトロブチルアンモニウムヨード、テトラヘキシルアンモニウムヨード等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0049】(D) 電荷輸送層

(i) イオン伝送材料として、酸化還元電位のイオンが溶媒に溶解した溶媒（電解液）、酸化還元電位の溶媒をポリマーマトリックスのゲルに含浸したものをゲル電解質、さらに酸化還元電位のイオンを含有する溶媒添加電解質、さらには酸化還元電位のイオンを含有するゲル添加電解質が挙げられる。また、イオンがかわかる電荷輸送材料のほかに、(ii) 固体中のキャリア移動がかわかる電荷輸送材料として、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料を用いることができる。これらの電荷輸送材料は、併用することでもできる。

【0050】(1) 溶液電解質

溶着地電解質は、光電変換効率と耐久性の両立という観点から特に好ましい。溶着地電解質とは、意図においては液状から特に好ましい。低塩点の電解質であり、例えば0.5%のNaCl水溶液、特開第8-285943号、電気化学、1115号、92頁(1997年)等に記載されているポリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の低塩の電解質を挙げることができる。1.0℃以下、特に意図付近において液状となる溶着地が好ましい。

【0051】好ましく用いることのできる溶剤塩としては、下記一般式 (V-a)、(V-b) 及び (V-c) で表されるものが挙げられる。

【0052】

【化7】

(11)

19

ルデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等)、または置換又は無置換のアルケニル基(好ましくは炭素数2~24、直鎖状、分岐状あるいは例えはビニル基、アリル基等)を有し、より好ましくは炭素数2~18のアルケニル基又は炭素数2~18のアルケニル基であり、特に好ましくは炭素数2~6のアルケニル基である。

【0056】また、一般式(V-b)中のR_{Y1}~R_{Y4}のうち2つ以上が互いに連結して芳香族環を形成してもよく、一般式(V-c)中のR_{Y1}~R_{Y6}のうち2つ以上が互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0057】一般式(V-a)、(V-b)及び(V-c)中のQ_{Y1}及びR_{Y1}~R_{Y6}は置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I等)、シアノ基、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等)、アリーロキシ基(フェニルキシ基等)、アルキルオ基(メチルチオ基、エチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(エトキシカルボニル基等)、炭酸エステル基(エトキシカルボニル基等)、アシル基(アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等)、アシルオキシ基(アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、スルホニルオキシ基(メタンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等)、ホスホニル基(ジエチルホスホニル基等)、アミド基(アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、カルボモイル基(N,N-ジメチルカルバモイル基等)、アルキル基(メチル基、

20

エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、2-カルボキシエチル基、ベンジル基等)、アリール基(フェニル基、トリル基等)、複素環基(ピリジル基、イミダゾリル基、フラニル基等)、アルケニル基(ビニル基、i-プロペニル基等)、シリル基、シリルオキシ基等が挙げられる。

【0058】一般式(V-a)、(V-b)又は(V-c)により表される化合物は、Q_{Y1}又はR_{Y1}~R_{Y6}を介して多量体を形成してもよい。

【0059】これらの溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで置き換えた溶媒と併用することでもできる。ヨウ素アニオンと置き換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン(Cl⁻、Br⁻等)、SCN⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₂Ph⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、Ph₄P⁺・(CF₃SO₂)₂Ph⁻等が好ましい例として挙げられ、SCN⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₂Ph⁻又はBF₄⁻であるのがより好ましい。また、LiIなどのヨウ素塩やCF₃COOLi、CF₃COONa、LiSCN、NaSCNなどのアルカリ金属塩を添加することもできる。アルカリ金属塩の添加量は、0.02~2質量%程度であるのが好ましく、0.1~1質量%がさらに好ましい。

【0060】本発明で好ましく用いられる溶媒の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。

【0061】

【化8】

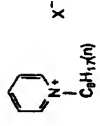
【0062】

【化9】

(12)

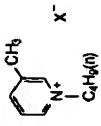
21

(Y1)



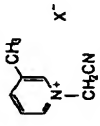
Y1-1 X=I
Y1-2 X=BF₄
Y1-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y1-4 X=PF₆

(Y2)



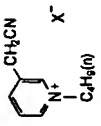
Y2-1 X=I
Y2-2 X=BF₄
Y2-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y2-4 X=CF₃COO⁻
Y2-5 X=SCN
Y2-6 X=CF₃SO₃

(Y3)



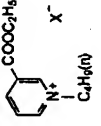
Y3-1 X=I
Y3-2 X=BF₄
Y3-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y4)



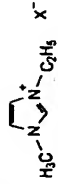
Y4-1 X=I
Y4-2 X=BF₄
Y4-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y5)



Y5-1 X=I
Y5-2 X=BF₄
Y5-3 X=N(SO₂CF₃)₂

(Y6)

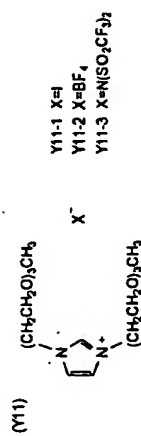
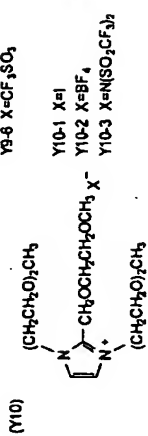
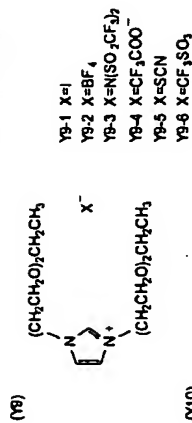
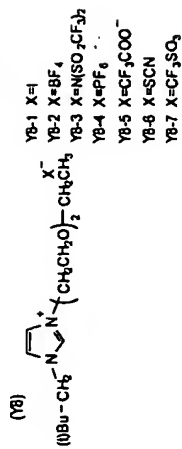
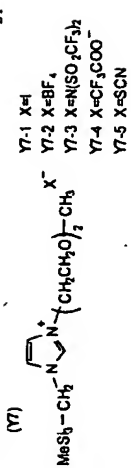


Y6-1 X=I
Y6-2 X=BF₄
Y6-3 X=N(SO₂CF₃)₂
Y6-4 X=Br
Y6-5 X=CF₃COO⁻
Y6-6 X=SCN
Y6-7 X=CF₃SO₃

(13)

23

24



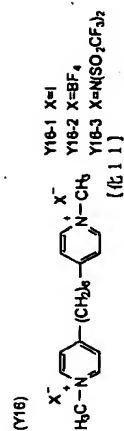
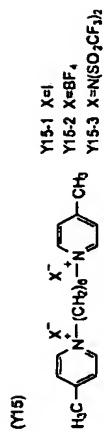
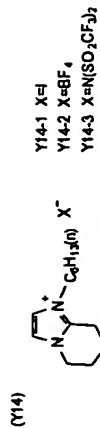
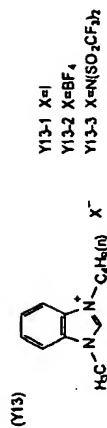
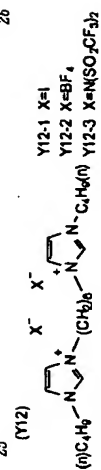
[0063]

[010]

(14)

25

26

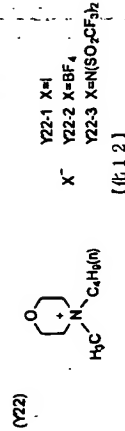
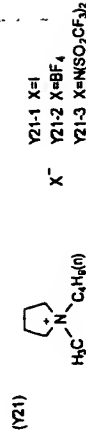
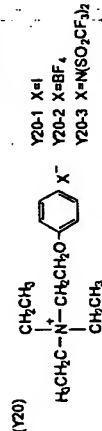
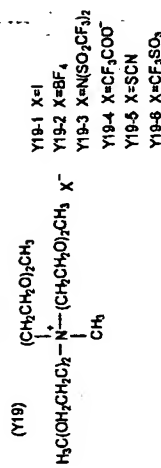
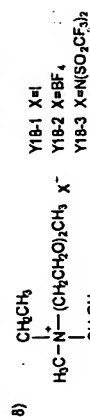
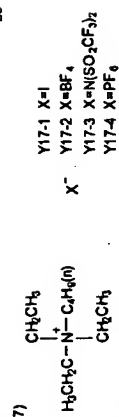


[0064]

(15)

28

27



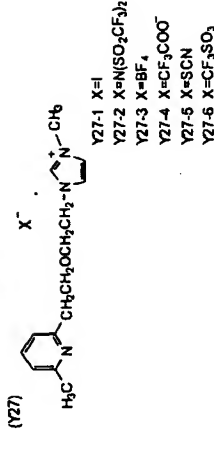
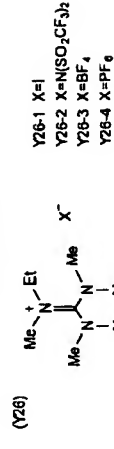
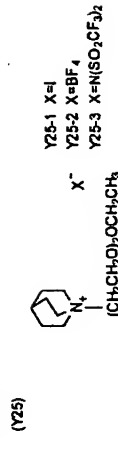
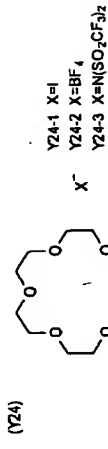
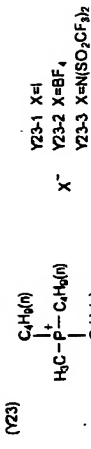
[0065]

[化12]

(16)

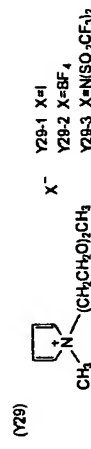
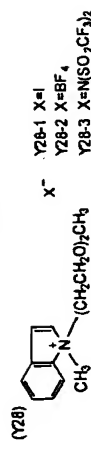
30

29



[0066]

* * [化13]



【0067】上記溶融塩電解質は常温で溶融状態である

ものが好ましく、溶媒を用いない方が好ましい。後述する溶媒を添加しても構わないが、溶融塩の含有量は電解質組成物全体に対して50質量%以上であるのが好ましく、90質量%以上であるのが特に好ましい。また、塩のうち、50質量%以上がヨウ素塩であることが好ましい。【0068】上記電解質組成物にはヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが好ましく、0.5

~5質量%であるのがより好ましい。【0069】(2) 電解液 電荷輸送層に電解液を使用する場合、電解液は電解質、溶媒、および添加物から構成されることが好ましい。本発明の電解質はI2とヨウ化物の組み合わせ(ヨウ化物としてはLiI、NaI、KI、CsI、CaI₂などの金属ヨウ化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムヨウライド、ピリジニウムヨウライド、イミダゾリウムヨウライドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩な

(17)

31

ど)、B²と呉化物の組み合わせ(呉化物としてはLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂などの金属呉化物、あるいはテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ビリジウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の呉化物)のほか、フェロシアン酸塩-フエリジアン酸塩やフェロセン-フエリジアンイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオアルキルチオスルフィドなどのイオウ化合物、ビオログン色素、ヒドロキノン-キノンなどを用いることができる。この中でLiIやビリジウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩を組み合わせた電解質が好ましい。上述した電解質は混合して用いてもよい。

[0070] 好ましい電解質濃度は0.1~10Mであり、さらに好ましくは0.2~4Mである。また、電解液にヨウ素を添加する場合の好ましいヨウ素の添加濃度は0.01~0.5Mである。

[0071] 電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン移動度を向上したり、もしくは誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-ジオキサソリジンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジオキラルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、プロピレングリコール、ジアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、ジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、ジアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ペンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォオキシドなど非プロトン性物質、水などが挙げられ、これらを混合して用いることもできる。

[0072] また、本発明では、J. Am. Ceram. Soc., 80 (12)3157-3171(1997)に記載されているようなtert-ブチルビリジニウムや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等の塩基性化合物や前述の溶融塩電解質や電解液に添加することが好ましい。塩基性化合物を添加する場合の好ましい濃度範囲は0.05~2Mである。

[0073] (3) グル電解質
本発明では、電解質はポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手法により、前述の溶融塩電解質や電解液をゲル化

32

(固体化)させて使用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる場合は、"Polymer Electrollyte Reviews-1および2" (J.R. MacCallum and C.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができ、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンを好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加によりゲル化させる場合は、J. Chem. Soc., Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542(1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1., 35, 1949(1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chin. Soc., Chem. Commun., 1997, 545に記載されている化合物を使用することができ、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。電解液をゲル化した例は特開平11-185863号に、溶融塩電解質をゲル化した例は特開2000-58140号に記載されており、本発明にも適用できる。

[0074] また、ポリマーの架橋反応により電解質をゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマーおよび架橋剤を併用することが望ましい。この場合、好ましい架橋可能な反応性基は、アミノ基、含窒素複素環(例えば、ビリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、メルボルン環、ピペリジン環、ピペラジン環など)であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な2官能以上の試薬(例えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート、 α, β -不飽和ポリアルキル、 α, β -不飽和カルポニル基、 α, β -不飽和ニトリル基など)であり、特開2000-17076号、同2000-86724号に記載されている架橋技術も適用できる。

[0075] (4) 正孔輸送材料
本発明では、溶融塩などのイオン伝導性電解質の替わりに、有機または無機あるいはこの両者を組み合わせた固体の正孔輸送材料を使用することができ。

(a) 有機正孔輸送材料
本発明に適用可能な有機正孔輸送材料としては、J. Hage et al., Synthetic Metal 89(1997)215-220, Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585および9097/10617, 特開959-194399号公報、特開平5-244681号公報、米国特許第4,923,774号、特開平4-308688号公報、米国特許第4,764,625号、特開平3-269084号公報、特開平4-128271号公報、特開平4-175395号公報、特開平4-26418号公報、特開平4-280851号公報、特開平4-364153号公報、特開平5-25473号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-320634号公報、特開平6-1972号公報、特開平7-138562号、特開平7-252474号、特開平11-144773号に示される芳香族アミン類や、特開平11-149821、特開平11-148067、特開平11-176489等に記載のトリフェニ

(18)

33

レン誘導体類を好ましく用いることができる。また、Ad v. Mater. 1997, 9, NO. 7, p557, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No. 3, p303-307, JACS, Vol. 120, NO. 4, 1998, p664-672等に記載されているオリゴチオフェン化合物、K. Kurakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471に記載のポリビニルアルコール、"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol. 1, 2, 3, 4" (NALMA著、WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。

[0076] 正孔(ホール)輸送材料にはNature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするためにトリス(4-プロモフェニル)アミンウムヘキサクロアンチモンネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷の補償)を行うためにLi(CF₃SO₂)₂N]のような塩を添加しても構わない。

[0077] (b) 無機正孔輸送材料
無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。この目的のp型無機化合物半導体は、バンドギャップが2eV以上であることが好ましく、さらに2.5eV以上であることが好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素の正孔を還元できる条件から、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によつてp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5eV以上5.5eV以下であることが好ましく、さらに4.7~5.3eVであることが好ましい。好ましいp型無機化合物半導体は一面の銅を含む化合物半導体であり、一面の銅を含む化合物半導体の例としては、CuI, CuSCN, CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, CuGaSe₂, Cu₂S, Cu₂Se, CuInS₂, CuAlSe₂などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。このほかのp型無機化合物半導体として、GaP, NiO, CoO, FeO, Bi₂O₃, MoO₃, Cr₂O₃等を用いることができる。

[0078] (5) 電荷輸送層の形成
電荷輸送層の形成方法に関しては2通りの方法が考えられる。1つは感光層の上に先に電荷輸送層を貼り付けておき、その間隙に感光電荷輸送層を挟み込む方法である。もう1つは感光層上に直接、電荷輸送層を付与する方法で、対極はその後付与することになる。

[0079] 前者の場合、電荷輸送層の挟み込み方法として、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセス、または常圧より低い圧力にして間隙の充填を液相に置換

34

する真空プロセスを利用できる。

[0080] 後者の場合、湿式の電荷輸送層においては未乾燥のまま対極を付与し、エッジ部の液滴防止措置を施すことになる。また、グル電解質の場合には湿式で布して重合等の方法により固体化する方法があり、その場合には乾燥、固定化した後に対極を付与することでも電解液のほかに湿式有機正孔輸送材料やグル電解質を付与する方法としては、前述の半導体微粒子層や色素の付与と同様の方法を利用できる。

[0081] 固体電解質や固体の正孔(ホール)輸送材料の場合には、真空蒸着法やCVD法等のドライ成膜処理で電荷輸送層を形成し、その後対極を付与することもできる。有機正孔輸送材料は、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等の手法により電極内部に導入することができ。無機固体化合物の場合も、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等の手法により電極内部に導入することができる。

[0082] (E) 対極
対極は、前記の導電性支持体と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持基板から構成されていてもよい。対極導電層に用いる導電材としては、金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、タングステン酸化物、等)が挙げられる。この中でも白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウムを対極層として好ましく使用することができる。対極の好ましい支持基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに上記の導電層を塗布または蒸着して用いる。対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm~10 μ mが好ましい。対極層の表面抵抗は低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては50 Ω /□以下であり、さらに好ましくは20 Ω /□以下である。

[0083] 導電性支持体と対極のいずれか一方または両方から光を照射してよいので、感光層に光が到達するためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が透光的に透明であればよい。発光効率の向上の観点からは、導電性支持体を透明にして、光を導電性支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性質を有するのが好ましい。このような対極としては、金属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラスチック、あるいは金属薄膜を使用できる。

[0084] 対極は、電荷輸送層上に直接電極材を塗布、メッキまたは蒸着(PVD、CVD)するか、導電層を有する基板の導電層側に貼り付けられよい。また、導電性支持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対極の底坑を下げる目的で金属リードを用いるのが好ましい。なお、好ましい金属リードの材質および設け方法、金属リード設置による入射光量の低下等は導電性支持体

(19)

35

の場合と同じである。

【0085】(F)その他の層

電極として作用する導電性支持体と対極の一方または両方の外側表面、導電層と基板の間または基板の中間に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても良い。これらの機能性層の形成は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法等を用いることができれば、

【0086】(G)光電変換素子の内部構造の具体例
上述のように、光電変換素子の内部構造は目的に合わせ様々な形態が可能である。大きく2つに分ければ、両面「が」光の入射が可能で構造と、片面からのみ可能な構造が可能である。図2～図9に本発明に好ましく適用できる光電変換素子の内部構造を示す。

【0087】図2は、透明導電層10aと透明対極導電層40aとの間に、感光層20と、電荷輸送層30とを介在させたものである。図3は、透明基板50a上に一部金属リード11を設け、さらに透明導電層10aを設け、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30および対極導電層40をこの順で設け、さらに支持基板50を配置したものであり、導電層側から光が入射する構造となっている。図4は、支持基板50上に導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷輸送層30と透明対極導電層40aとを設け、一部に金属リード11を設けた透明基板50aを、金属リード11側を内側にして配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図5は、透明基板50aおよび40aを金属リード11を設け、さらに透明導電層10aおよび感光層20と電荷輸送層30とを介在させたものであり、両面から光が入射する構造である。

【0088】図6は、透明基板50a上に透明導電層10a、下塗り層60、感光層20、電荷輸送層30および対極導電層40aを設け、この上に支持基板50aを配置したものであり、導電層側から光が入射する構造である。図7は、支持基板50a上に導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに電荷輸送層30および透明対極導電層40aを設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、対極側から光が入射する構造である。図8は、透明基板50a上に透明導電層10aを有し、下塗り層60を介して感光層20を設け、この上に透明基板50aを配置したものであり、両面から光が入射する構造となっている。図9は、支持基板50a上に導電層10aを設け、下塗り層60を介して感光層20を設け、さらに固体の電荷輸送層30を設け、この上に一部対極導電層40または金属リード11を有するものであり、対極側から光が入射する構造となっている。

【0089】(2)光電池

本発明の光電池は、上記光電変換素子に外部負荷で仕事をさせるようにしたものである。光電池のうち、電荷輸送材料が主としてイオン輸送材料からなる場合を、特に

36

光電気化学電池と呼び、また、太陽光による発電を主目的とする場合を太陽電池と呼ぶ。光電池は構成物の形状や内容物の厚さを防止するために、側面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電性支持体および対極にリードを介して接続される外部回路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子は太陽電池に適用する場合、そのセル内部の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じである。また、本発明の色素増感型太陽電池は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジュール構造をとりうる。太陽電池モジュールは、一般的には金属、セラミック等の支持基板の上にセルが形成され、その上に充満樹脂や保護ガラス等で覆い、支持基板の反対側から光を取り込む構造をとるが、支持基板に強化ガラス等の透明材料を用い、その上にセルを構成してその透明の支持基板側から光を取り込む構造とすることも可能である。具体的には、スーパーストレートタイプ、サブストレートタイプ、ポッティングタイプと呼ばれるモジュール構造、アモルファスシリコン太陽電池などで用いられる基板一体型モジュール構造等が知られており、本発明の色素増感型太陽電池も使用目的や使用場所および環境により、適宜これらのモジュール構造を選択できる。具体的には、特願平11-8457号明細書に記載の構造や態様とすることが好ましい。

【0090】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1～3

(1)半導体分散液の調製

(1-1)二酸化チタン分散液(分散物A)

チタンテトライソプロポキシ14.2g、1gと、トリエタノールアミン14.9g、2gとを、ドライボックス中で窒素下に混合し、2時間静置した。混合液をドライボックスより取り出し、蒸留水を加えて全容1000mlとなるように希釈し、母液とした。母液100mlと、蒸留水に酢酸2.85mlを添加して100mlとしたものを混合した。密封容器にて100℃で24時間加熱し、白色のゲル状物とした後、温度を140℃に上昇させ、さらに72時間加熱した。窒素下に冷却した後、上澄みを除去し、淡い赤褐色の沈殿物を得た。水を含んだ沈殿物の重量は3.3gであった。得られた沈殿物に、分子重量50万のポリエチレングリコール1.0gを加え、混合液で20時間分散し、質量濃度12%の二酸化チタン分散液を得、分散液Aとした。分散液Aに含まれる二酸化チタン粒子の平均粒径は約16nmであった。

(1-2)酸化亜鉛分散液

和光純薬工業(株)製の酸化亜鉛粉末16gに蒸留水80mlを加え、さらに分子重量2万のポリエチレングリコール2.0gを加え、混練機で20時間混練し、質量濃度16%の二酸化チタン分散液を得、分散液Bとした。

【0091】(2)色素を吸着したTiO₂電極の作製

(20)

37

(2-1)電極A

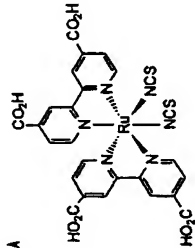
フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス(日本板硝子製;面積抵抗10Ω/□、25mm×100mm)の導電層側の一部(端から3mm)にイミドフィルムを貼ってマスキングし、導電性ガラスから端までの間隔が200μmになるように工夫したステンレス棒を用いて上記の二酸化チタン分散液Aを塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、窒素中で30分間風乾した。次に、このガラスを電気炉(ヤマト科学製マッフル炉FP-32型)に入れ、空気中、450℃にて30分間焼成した。ガラスを取り出し、露点-40℃の乾燥した環境で電極表面が120℃になるまで冷却した後、色素Aの(脱水)アセトニトリルで洗浄、自然乾燥し、電極Aを40℃で3時間浸漬し吸着させた。色素吸着済み電極を(脱水)アセトニトリルで洗浄、自然乾燥し、電極Aを得た。このようにして得られた感光層(色素が吸着した二酸化チタン層)の塗布量は約7.0g/m²であった。

色素A

【0092】

【化14】

色素A



【0093】(2-2)電極B

フッ素をドーブした酸化スズをコーティングした導電性ガラス(日本板硝子製;面積抵抗10Ω/□、25mm×100mm)の導電層側の一部(端から3mm)をステンレス棒でマスキングし、400℃に加熱したホットプレート上に置き、Ti(Oi-C₃H₇)₄ 5.86gをアセチルアセトン4.1mlおよび脱水エタノール80mlに溶解したスプレー液を噴霧し、下塗り層を作製した。下塗り層の厚みは約50nmであった。窒素中で徐冷した後、ステンレスマスキングした部分と同じ部分にイミドフィルムを貼ってマスキングし、導電性ガラスから端までの間隔が200μmになるように工夫したステンレス棒を用いて上記の二酸化チタン分散液Aを塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、窒素中で30分間風乾した。次に、このガラスを電気炉(ヤマト科学製マッフル炉FP-32型)に入れ、空気中450℃にて30分間焼成した。電極Aと同様にして色素を吸着し、電極Bを作製した。

【0094】(2-3)電極C

電極B作製のスプレー溶液を、Nb(O₂C₂H₅)₅ 6.36gをアセチルアセトン4.1mlおよび脱水エタノール80mlに溶解したスプレー溶液に変更した以外、同様にして電

38

極Cを作製した。下塗り層の厚みは約50nmになるよう噴霧回数を調整した。

(2-4)電極D

二酸化チタン分散液Aの替わりに、酸化亜鉛分散液Bを用いた以外電極Bと同様にして、電極Dを作製した。酸化亜鉛の塗布量は、約6.5g/m²であった。

(2-5)電極E

二酸化チタン分散液Aの替わりに、酸化亜鉛分散液Bを用いた以外電極Bと同様にして、電極Dを作製した。酸化亜鉛の塗布量は、約6.5g/m²であった。

【0095】(3)電荷輸送層の形成

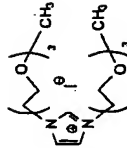
色素増感した電極A～Eを26mm×18mmの大きさに切断加工し、中心部14mm×14mmを残して下塗り層及び半導体層を除去した。これらの電極それぞれと、同サイズの白金蒸着ガラス(対極、白金層の厚厚=1μm、ガラス膜厚=1.1μm、電荷輸送層を注入する穴2個付)とを、図10の配置となるようにして、三井・デュポンポリケミカル(株)製のアイオノマー(ハイミラン1702)を延伸したフレーム型スペーサー(厚さ10μm)を挟んで、125±5℃にて30秒間加熱、圧着した。70℃に加熱した、浴槽塩酸溶液(化合物D-1:化合物D-2:沃素:トリフルオロ酢酸トリウム:トリフルオロ酢酸ナトリウム=3:5:15:1:1:1(質量比))と同様に70℃に加熱した上記素子の対極に設けた穴より注液した。注液後、70℃にて1時間保通し、槽温減圧下16時間経時させた。

【0096】経時後、穴部分を前記スペーサーと同じ部材及びガラスを用い、熱圧着により封止した。さらに、受光部であるTiO₂透明電極層の面を残して全体をエポキシ樹脂接着剤でシールした。

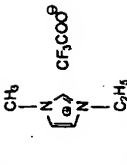
【0097】

【化15】

化合物-1



化合物-2

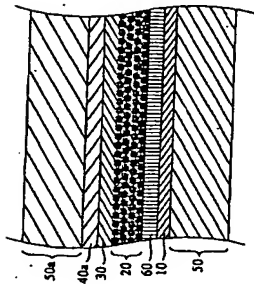


【0098】(4)光電変換効率の測定

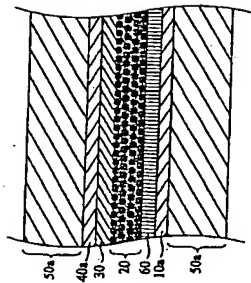
500Wのキセノンランプ(ウシオ製)の光を分光フィルタ(Oriel社製AMI.5D)を通して、約100nmの波長で照射した。照射光の強度は100mW/cm²であった。照射光を照射し、前述の光電池の導電性

(23)

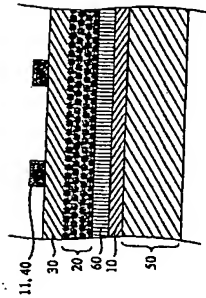
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

